

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—57966

⑮ Int. Cl.³
C 04 B 35/58

識別記号
1 0 3

庁内整理番号
7158—4G

⑯ 公開 昭和59年(1984)4月3日

発明の数 3
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭ 窒化ほう素複合体及びその製造法

⑰ 発明者 遠藤忠

茨城県新治郡桜村竹園3丁目10
9—402

⑱ 特 願 昭57—168082

⑲ 出 願 昭57(1982)9月27日

⑰ 発明者 福長脩

⑲ 発明者 佐藤忠夫

茨城県新治郡桜村並木3丁目50
2番地

茨城県新治郡桜村吾妻2丁目70
3—204

⑱ 出 願 人 科学技術庁無機材質研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ほう素複合体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 窒化ほう素にリチウム又はアルカリ土類金属をほう窒化物として拡散担持せしめたものからなる窒化ほう素複合体。
2. 窒化ほう素粉末又はその焼結体と、リチウム又はアルカリ土類金属、それらの窒化物もしくはほう窒化物を接触下、非酸化雰囲気中で加熱して、窒化ほう素粉末又はその焼結体にリチウム又はアルカリ土類金属をほう窒化物として拡散担持させることを特徴とする窒化ほう素複合体の製造法。
3. 窒化ほう素粉末又はその焼結体をるつぽに入れ、リチウム又はアルカリ土類金属、それらの窒化物もしくはほう窒化物を非酸化雰囲気下の加熱によりるつぽ外からるつぽ内に拡散させて、窒化ほう素粉末又はその焼結体にほう窒化物として担持させることを特徴とする

る窒化ほう素複合体の製造法。

2. 発明の詳細な説明

本発明は窒化ほう素複合体及びその製造法に関する。

本発明において言う窒化ほう素複合体とは、リチウム又はアルカリ土類金属をほう窒化物として、窒化ほう素に拡散担持させたものを言う。

触媒が関与する化学反応を行わしめるに際し、触媒活物質の有効表面積を拡げ、反応を均一化し、触媒の流出を防ぎ、また回収率を上げるために、触媒活物質を固体担体に固定・担持させて用いることが広く行われ、数多くのものが知られている。

窒化ほう素は黒鉛に似た層状構造を持つ化学的に安定な固体であるが、これを担体として、リチウム又はアルカリ土類金属を担持させたものは従来知られていない。

従来(1)立方晶窒化ほう素(以下oBNと記載する)の合成法として、六方晶窒化ほう素(以下hBNと記載する)にアルカリ金属又はアルカリ土類金属の窒化物あるいはほう窒化物を混合し、これを所

高温下で処理して製造する方法が知られている。

また(2) OBN 焼結体の製法として、hBN にマグネシウムのほう窒化物を混合して高温高温下で焼結する方法が本出願人により開発された。(特願昭57- 57549号)

これらの方法におけるアルカリ金属又はアルカリ土類金属のほう窒化物への混合は、従来機械的な手段によつて行われている。機械的混合では、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のほう窒化物の分散度が高く、また均一分散させることは非常に困難であり、その上、均一に混合するため、長時間混合すると、アルカリ金属、アルカリ土類金属のほう窒化物(ただし、窒化ほう素マグネシウムを除く)は湿気との反応性が強く活性を失い易いので得られる物の品質低下を来す欠点があつた。

そのため、高品位の OBN が得られなく、また、OBN 焼結体は透光性のものが得られるが、製品に異状、点状のくもりや、黄色の着色が見られる等、良質なものが得られない欠点があつた。

本発明の目的は、機械的の混合によらず、窒化

粉末又はその焼結体をるつぽに入れ、リチウム又はアルカリ土類金属、それらの窒化物もしくはほう窒化物を非酸化雰囲気下の加熱によりるつぽ外からるつぽ内に拡散させて、窒化ほう素粉末又はその焼結体にほう窒化物として担持させる方法がある。

例えば、モリブデン製るつぽにリチウム又は Mg, Ca, Ba, Sr 等のアルカリ土類金属、それらの窒化物もしくはほう窒化物を入れ、この中に BN 粉末又はその焼結体を組み込み加熱する。

市販の BN は B_2O_3 等として酸素を数%含有し、これがリチウム又はアルカリ土類金属の触媒活性を低下させるので OBN 焼結体を得るには十分酸化物を除去して使用することが好ましい。

また BN 焼結体も同様に酸素、炭素の不純物を除去して使用する。例えば BN 焼結体を黒鉛発熱体を用いて 2100°C に加熱した後、モリブデン炉で更に同様に加熱することによつて除去し得られる。また、BN 焼結体としては多孔質(例えば気孔率約10%)の焼結体であること、及びその大きさが

ほう素にリチウム又はアルカリ土類金属のほう窒化物を均一分散させたもの及びその製造法を提供するにある。

本発明者らは、前記目的を達成すべく研究の結果、窒化ほう素粉末又はその焼結体と、リチウム又はアルカリ土類金属、それらの窒化物もしくはほう窒化物を接触下又は非接触下で加熱すると、窒化ほう素の~~粉末製造~~中に拡散し、均一分散されると共に、リチウム又はアルカリ土類金属のほう窒化物を形成担持されることを知見し得た。この知見に基いて本発明を完成した。

本発明は窒化ほう素にリチウム又はアルカリ土類金属をほう窒化物として拡散担持させたものからなる新しい複合体及びその製造法にある。

その製造法は窒化ほう素粉末又はその焼結体と、リチウム又はアルカリ土類金属、それらの窒化物もしくはほう窒化物を接触させて、非酸化雰囲気中で加熱して、窒化ほう素粉末又はその焼結体にリチウム又はアルカリ金属を拡散させてそのほう窒化物として担持させる方法。また、窒化ほう素

より大きいとリチウム又はアルカリ土類金属(以下、代表例としてマグネシウムとして記載する)を内部まで均一に拡散分散させるのに長時間を要するので、必要最小限の大きさであることが望ましい。

マグネシウム等のアルカリ土類金属(以下その代表として Mg と記載する。)粉末の粒径は、重要な要素ではない。しかし大き過ぎると、マグネシウム粒間の隙間が大きくなるため、BN 粉末又はその焼結体中へ浸入する気相成分がるつぽ外への散逸が多くなるので好ましくない。また微粒すぎると高純度品が得にくく、マグネシウムの酸化物が悪影響を与えるので、粒径は約 $1\mu\text{m}$ 程度が望ましい。

加熱炉の部材は、マグネシウム、その窒化物もしくはほう窒化物と反応を超さないものであればよく、例えばモリブデンを発熱体及び断熱材として用いられる。

加熱雰囲気は非酸化性雰囲気であることが必要である。そうでないと本発明の窒化ほう素複合体

は得られない。マグネシウムが金属単体である場合には、窒素又はアンモニアの雰囲気であることが必要である。

その製造に際しては、炉内を十分真空排気した後、例えば窒素ガスを導入して窒素雰囲気とし、高周波等で加熱する。昇温は徐々にいき、640℃で2時間保持した後、800℃で2時間保持し、さらに1150℃で5時間保持するとBN複合体が得られる。急激な昇温はマグネシウムの急激な溶解(融点650℃)、凝結(沸点1150℃)をまねき、さらには焼結体の表面に緻密なほう窒化マグネシウム膜を形成し、内部へのマグネシウムの均一な拡散が阻害されるので、BN中にマグネシウムが浸入拡散するのに十分な温度までマグネシウムを安定に存在させておくことが望ましい。前記の640℃、800℃での保持はマグネシウムを窒化物として安定化するためである。この意味でマグネシウム金属よりも窒化マグネシウム、ほう窒化マグネシウムとして使用することが好ましい。

最終的な加熱温度はBN複合体の使用目的に応

じたマグネシウムのほう窒化物の含有率及び濃度分散の均一性を考慮して選べばよい。通常1000～1300℃である。oBN透明焼結体用では、1150℃で5時間加熱することによって十分な性能を持つ含マグネシウムほう窒化物のBN複合体が得られる。

BN粉末又は焼結体が微細な場合は、これらとマグネシウム粉末とを接触させて加熱すると、残存する^{窒化}マグネシウム粉末とBN複合体製品との分離が困難である。このような場合には、BN粉末又はBN焼結体粉末をるつぽに入れ、これをマグネシウムを入れたるるつぽ中に入れて前記のように加熱すると、BN複合体の分離が容易である。BN粉末又はBN焼結体粉末を入れるるつぽは、マグネシウム等のアルカリ土類金属又はリチウムやBNと反応したり、あるいは加熱により分解して障害とならないものであることが必要である。そのるつぽ壁は多孔質でマグネシウム等が拡散し易いものが望ましく、例えばBN焼結体のるつぽ、モリブデン等の金属るつぽが使用される。BN焼結体の

窒化マグネシウム

るつぽは^{窒化}マグネシウムと反応して一部ほう窒化マグネシウムとなるが、るつぽの形態を失わないので、その機能を損われることはない。モリブデン等の金属るつぽは一隅を開放するか、多孔質のふたをすることによって拡散させる。

この方法では直接接触させる方法に較べて、マグネシウム等の濃度分布の均一なものが得られ、特に低濃度に分布させる場合に有利である。

マグネシウム以外のアルカリ土類金属及びリチウムを使用する場合もほぼ同様にしてBN複合体が得られるが、各元素の融点、沸点、反応性などを考慮することがよい。例えばリチウムは融点が179℃と低く、反応性が強く取扱いが困難であるため、窒化リチウム又はほう窒化リチウムとして使用することが好ましい。Ca, Ba, Srにおいても同様である。

BN複合体中におけるリチウム又はアルカリ土類金属の担持形態は、主に $Mg_3B_2N_4$ 、 $Ca_3B_2N_4$ 、 $Ba_3B_2N_4$ 、 $Sr_3B_2N_4$ 、 Li_3BN_2 等のほう窒化物として担持される。

本発明のBN複合体は、oBN合成原料、oBN焼結体の原料とするときは、優れたものが得られ、特に透明なoBN焼結体を得られる。

従来の機械的に混合したものと、本発明のBN焼結体を使用した場合における光の透過率は第1図の通りであつた。

図において、1の曲線は本発明の複合体を使用して得られたoBN焼結体の光透過率を示し、2の曲線は機械的に混合したものを使用して得られたoBN焼結体の光透過率を示す。すなわち、(1)が可視部で(2)の約4倍もよくなっている。

実施例1

モリブデン製るつぽに、マグネシウム粒状粉末を入れ、その中にBN焼結体片(5mmφ、厚さ1mm)を数十個埋込み、高周波加熱炉にセットした。炉内を真空排気した後、窒素ガスを導入して窒素ガス雰囲気とした。炉内温度を徐々に昇温して640℃で2時間保持した後、800℃で2時間保持し、更に1150℃に昇温して5時間保持した。

その後窒温に冷却した後BN焼結体片を取り出

して周面に付着したマグネシウム粉末を取り除いた。得られた含マグネシウム BN 複合体は厚さ約 0.1 mm の褐色の $Mg_3B_2N_4$ に富んだ層に覆われ、内部は淡黄色またはうぐいす色であつて、Mg が 0.1 ~ 0.5 重量% の濃度で連続的に分布していることが EPMA 分析によつて確認され、X 線回折により Mg は $Mg_3B_2N_4$ として検出された。

本 BN 複合体を原料とした OBN 焼結体は透明度が優れ、欠陥の少ない良質なものであつた。

実施例 2

マグネシウム粒状粉末の代りに窒化マグネシウム粒状粉末を用いて実施例 1 と同様な試料構成にて加熱した。昇温は徐々に行い、1150 °C で 5 時間保持し、実施例 1 と同様にして BN 複合体を製造した。得られた BN 複合体は実施例 1 のものとほぼ同様なものであつた。

実施例 3

BN 粉末及び BN 焼結体を入れた BN 管つぼを、モリブデン製管つぼに入れた窒化マグネシウム粉の中に埋込み、1200 °C で 5 時間窒素気流中で加熱

である。

1 の曲線は本発明の場合、2 の曲線は機械的に混合した場合。

した。得られた BN 複合体中には約 0.2 重量% のマグネシウムが含まれていた。この方法によるときは実施例 1 及び実施例 2 におけるような BN 複合体の表面の褐色膜は見られなかつた。

実施例 4

BN 粉末又は BN 焼結体を入れたモリブデン製管つぼを窒化マグネシウム粉末を入れたモリブデン製管つぼの中に入れ、ふたをした後、実施例 3 と同様に加熱することにより BN 複合体を得た。

実施例 5

実施例 2 における窒化マグネシウムに代えて窒化リチウム、窒化カルシウムをそれぞれ使用し、実施例 2 と同様にして、それぞれ、ほう窒化リチウム、ほう窒化カルシウムを拡散担持した BN 複合体が得られた。

4 図面の簡単な説明

第 1 図は hBN 粉末と窒化マグネシウムとを機械的に混合したものと本発明の方法で得られたほう窒化マグネシウムを拡散担持した BN 複合体を使用して得られた OBN 焼結体の光透過率を示すもの

第 1 図

